



52

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 359 923

Aktenzeichen: P 23 59 923.7

Anmeldetag: 1. Dezember 1973

Offenlegungstag: 20. Juni 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

11. Dezember 1972

28. März 1973

33

Land:

Österreich

31

Aktenzeichen:

A10494-72

A2741-73

54

Bezeichnung:

Thixotrope Überzugsmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung (II)

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

August Merckens Nachf. KG, 5180 Eschweiler

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Brandt, Dieter, 5180 Eschweiler

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHONWALD  
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEX VON KREISLER  
DIPL.-CHEM. CARLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH DIPL.-ING. SELTING

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

2359923

Köln, den 29. November 1973  
Fu/ab

August Merckens Nachf. Kommanditgesellschaft,  
5180 Eschweiler

Thixotrope Überzugsmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung

(II)

Thixotrope Anstrichmittel, insbesondere stark thixotrope Überzugsmittel auf der Grundlage von Lacken, Anstrichfarben oder sonstigen Überzügen können in vorteilhafter Weise überall dort verwendet werden, wo der Auftrag dickschichtiger Lacksysteme erwünscht wird. Auch für die Erhaltung eines guten Vermischungszustandes im fertigen Anstrichmittel kann die Mitverwendung von Thixotropierungsmitteln von entscheidender Bedeutung sein. Der Stand der Technik kennt eine ganze Reihe von Vorschlägen zur Thixotropierung von bindemittel-enthaltenden Anstrichsystemen. So ist beispielsweise bekannt, Anstrichmittel auf der Basis von trocknenden oder nicht trocknenden fetten Ölen mit Diisocyanaten umzusetzen und auf hohe Temperaturen zu erhitzen. Ein weiterer Vorschlag sieht zunächst eine Umesterung von Triglyceriden trocknender oder nicht trocknender Öle mit Polyalkoholen und eine anschließende Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Diisocyanaten in Gegenwart von Katalysatoren vor, wobei äquivalente oder annähernd äqui-

409825/1024

valente Mengen an Diisocyanaten zu Polyalkoholen eingesetzt werden sollen und diese Verbindungen einen symmetrischen Molekulaufbau besitzen. Andere Vorschläge sehen die Umsetzung von beispielsweise Pflanzenölen mit organischen Aminoverbindungen, beispielsweise aliphatischen diprimären Aminen unter Bildung eines thixotropen Stoffes vor. So ist vorgeschlagen worden, esterartige Lackgrundstoffe mit bestimmten Polyamidharzen zu versetzen, gegebenenfalls in einem Mehrstufenverfahren zu verkochen bis thixotrope Eigenschaften eingetreten sind.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 805 693 ist es bekannt, Überzugsmittel auf der Grundlage einer Mischung aus einem Lösungsmittelhaltigen Lack oder einer Anstrichfarbe mit üblichen Bindemitteln dadurch zu thixotropieren, daß das Überzugsmittel mit 0,05 bis 10 Gew.-% eines Harnstoffadduktes als Thixotropierungsmittel versetzt wird, das durch Umsetzung eines aliphatischen Monoamins mit 6 bis 22 C-Atomen mit einem aromatischen oder aliphatischen Mono- oder Polyisocyanat in einem organischen Lösungsmittel hergestellt worden ist, wobei das Molverhältnis von Amin zu Isocyanat zwischen dem stöchiometrischen Verhältnis und einem 40%igen Aminüberschuß liegt. Insbesondere wird hier vorgeschlagen, durch Umsetzung der Isocyanatverbindungen mit den bestimmten Monoaminen in einem Lacklösungsmittel zunächst getrennt ein Gel herzustellen, das dann in das bindemittelhaltige Anstrichmittel eingearbeitet wird. Vorgesehen ist allerdings auch die in situ-Herstellung des bestimmten Harnstoffadduktes in Gegenwart des Bindemittels.

Die an ein Thixotropierungsmittel bzw. ein thixotropes Anstrichsystem von der Praxis gestellten Anforderungen sind vielgestaltig und in dieser Vielgestaltigkeit schwer gleichzeitig zu erfüllen. Bei der Thixotropierung von Anstrichmitteln handelt es sich ja nicht nur darum, ein streichfähiges System einzudicken, es wird vielmehr

eine Vielzahl von speziellen Eigenschaften gefordert. So soll das thixotropierte System trotz seines Gelcharakters leicht verrührbar bzw. verstreichbar sein, auf der anderen Seite soll die Rückbildung des gelartigen Charakters nach Beendigung der Einwirkung mechanischer Beanspruchungen möglichst augenblicklich erfolgen. Im frischen dickschichtigen Anstrich wird ein gewisses Ausmaß des Verlaufs der frisch aufgetragenen Anstrichmittelschicht gewünscht, um Ungleichmäßigkeiten des Auftrages durch Verfließen auszugleichen. Auf der anderen Seite ist das "Ablaufen" frischer dickschichtiger thixotroper

~~überlauge gefordert, um den Anstrich nach dem~~  
noch frischen nicht verfestigten Anstrichmittelschicht, insbesondere an senkrecht stehenden Wänden, bemerkbar macht. Besondere Probleme treten auf, wenn Anstrichmittel schwere Pigmente, beispielsweise Eisenglimmer enthalten, wie es insbesondere auf dem Gebiet der Korrosionsschutzfarben vorkommt. Gerade hier werden aber von der Praxis in zunehmendem Maße wirksame thixotrope Anstrichmittelsysteme gefordert, um die äußerst lohnintensiven Arbeiten beim Schutz von Stahlgroßbauten vereinfachen und abkürzen zu können.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Thixotropierungsmittel bzw. thixotrope Bindemittel und damit thixotrope Anstrichmittel zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine größere Variationsbreite der Eigenschaftskombination auszeichnen als sie mit bisher bekannten bestimmten Thixotropierungsmitteln möglich gewesen ist.

Der allgemeine Lösungsvorschlag der Erfindung geht von der Anweisung aus, primäre und/oder sekundäre Polyamine - d.h. Aminverbindungen, die wenigstens 2 der genannten Aminogruppen aufweisen - mit Monoisocyanaten und gegebenenfalls Diisocyanaten umzusetzen, wobei

auch durch Mitverwendung bestimmter monofunktioneller Verbindungen ein eventueller Überschuß noch freier Isocyanatgruppen mit diesen monofunktionellen Komponenten abgefangen werden kann. Durch Variation des Verhältnisses von Polyamin zu den monofunktionellen und den gegebenenfalls eingesetzten difunktionellen Isocyanatverbindungen gelingt es dann erfindungsgemäß, in vorbestimmbarer Weise wünschenswerte Eigenschaften des thixotropen Anstrichmittels in größerer Breite zu verwirklichen als es mit bis heute bekannten Thixotropierungsmitteln möglich ist. Wesentlich ist im Rahmen der Erfindung weiterhin, daß das Harnstoffaddukt in Gegenwart wenigstens eines Teiles des Bindemittels hergestellt wird.

Gegenstand der Erfindung sind damit in einer ersten Ausführungsform thixotrope Überzugsmittel, insbesondere Bindemittel bzw. Anstrichmittel auf Basis eines Gemisches üblicher Bindemittel enthaltender Systeme, gegebenenfalls in Abmischung mit flüssigen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln und einem Harnstoffgruppen aufweisenden Thixotropierungsmittel, wobei die Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, daß das Thixotropierungsmittel wenigstens anteilsweise ein Harnstoffaddukt ist, das durch Umsetzung von (a) primären und ggfs. sekundären Polyaminen mit (b) Monoisocyanatverbindungen und gegebenenfalls (c) Diisocyanatverbindungen in Gegenwart wenigstens eines Teiles des Bindemittels hergestellt worden ist.

Die thixotropen Überzugsmittel der Erfindung können fertige Anstrichmittel im Sinne von Lacken, Anstrichfarben, Anstrichlacken oder synthetischen Überzügen sein, die Erfindung umfaßt insbesondere jedoch auch thixotropierte Bindemittel bzw. Bindemittel-Lösungsmittel-Systeme. Solche thixotropen Bindemittel können vom Hersteller des fertigen Anstrichmittels dann unmittelbar zur Herstellung gebrauchsfertiger thixotroper Anstrichmittel eingesetzt werden.

Das als Thixotropierungsmittel eingesetzte Polyharnstoffaddukt liegt erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das thixotropierte System vor.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung das Verfahren zur Herstellung solcher thixotropen Überzugsmittel, insbesondere Bindemittel bzw. Anstrichmittel, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein flüssiges Bindemittel bzw. eine Bindemittel enthaltende flüssige Abmischung mit den primären und/oder sekundären Polyaminen innig vermischt und diese Mischung dann mit den Isocyanatverbindungen umsetzt.

Besonders bevorzugte Einzelheiten dieses Verfahrens werden noch geschildert.

Unter Bildung eines Polyharnstoffsystems tritt oft nahezu augenblicklich oder nach einer gewissen Standzeit, beispielsweise nach etwa 24 Stunden ein mehr oder weniger stark ausgebildeter Thixotropie-Effekt auf, dessen Ausmaß im jeweiligen Fall durch einfache Handversuche vorbestimmt werden kann. Durch Anpassung der gewählten Mengen der Komponenten der für die Ausbildung des Thixotropierungsmittels sowie gegebenenfalls durch Auswahl bzw. Mitverwendung besonders stark ansprechender Bindemittelsysteme kann eine weite Variation von kombinierten Eigenschaftsmerkmalen vorbestimmt und eingestellt werden.

Zur Ausbildung des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels werden die Isocyanatverbindungen in ihrer Summe vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß 40 bis 200 Äquivalent-% Isocyanatgruppen, bezogen auf die Isocyanat-reaktiven primären und ggfs. sekundären Aminogruppen der Polyamine, vorliegen. Besonders bevorzugt sind Mengen der Isocyanatverbindungen im Bereich von

80 bis 140 Äquivalent-% Isocyanatgruppen - bezogen auf primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Die Monoisocyanate und die Diisocyanate können dabei untereinander in den folgenden Mischungsverhältnissen eingesetzt werden: 0 bis 95 Äquivalent-%, vorzugsweise 30 bis 70 Äquivalent-% Isocyanatgruppen aus den Diisocyanatverbindungen auf 100 bis 5 Äquivalent-%, vorzugsweise 70 bis 30 Äquivalent-% der Monoisocyanatverbindungen. Es kann dabei besonders bevorzugt sein, die Menge der gegebenenfalls vorliegenden Diisocyanate so einzuschränken, daß die primären und/oder sekundären Aminogruppen des Polyamins im stöchiometrischen Überschuß gegen die Isocyanatgruppen aus den Diisocyanaten vorliegen.

Je nach Auswahl der relativen Mengenverhältnisse von reaktiven Isocyanatgruppen und mit diesen Gruppen sich umsetzenden primären und/oder sekundären Aminogruppen, kann zunächst ein Überschuß freier Aminogruppen oder ein Überschuß von freien Isocyanatgruppen zugegen sein. Insbesondere in allen Fällen, in denen die Anwesenheit freier Aminogruppen im fertigen Anstrichmittel unerwünscht ist, werden höchstens so viele reaktive Aminogruppen im Polyamin eingesetzt, wie Isocyanatgruppen zur Reaktion zur Verfügung stehen. Die Verwendung eines Überschusses von Isocyanatgruppen über reaktive Aminogruppen hinaus kann dabei besonders bevorzugt sein. Eine in den Rahmen der Erfindung fallende Alternative hierzu ist die Mitverwendung reaktiver anderer Komponenten, die in der Lage sind, unerwünschte freie Aminogruppen abzufangen. Insbesondere kommen hier Epoxidverbindungen in Betracht.

Ein Überschuß von freien Isocyanatgruppen könnte allerdings im Bindemittel bzw. Anstrichmittel ebenfalls zu unerwünschten Sekundärreaktionen führen. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, einen solchen Anteil über-

schüssiger freier Isocyanatgruppen durch Mitverwendung monofunktioneller Isocyanat-reaktiver Komponenten zu blockieren. Hierfür kommen sowohl monofunktionelle Amine als auch insbesondere monofunktionelle Alkohole bzw. monofunktionelle Oxime in Betracht. Ein besonderes Beispiel für monofunktionelle Amine können Alkanolamine sein, die eigentlich zwei Isocyanat-reaktive Gruppen enthalten. In erster Linie wird aber wegen der wesentlich erhöhten Reaktivität der Aminogruppe zunächst diese mit noch vorliegenden Isocyanatgruppen reagieren, so daß eine zusätzliche Reaktion der Hydroxylgruppe des Alkanolamins nur dann in Betracht kommen könnte, wenn

Isocyanatgruppen vorliegen bzw. diese nicht durch andere Reaktionskomponenten in der Zwischenzeit abgefangen sind. Tatsächlich wird es im hier erörterten Fall erfindungsgemäß bevorzugt, gerade auch die Alkanolamine als einfunktionell wirkende Komponenten einzusetzen.

Für die Ausbildung des thixotropierenden Harnstoffaddukts im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre sind die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den genannten Komponenten von Bedeutung und die Erfindung macht gerade von diesen unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten sinnvollen Gebrauch. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit liegt zwischen Isocyanatgruppen und Aminogruppen vor. Die Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und alkoholischen Gruppen verläuft dagegen sehr viel langsamer. Wenn man also zunächst die Polyamine mit Monoisocyanaten und gegebenenfalls Diisocyanaten im Überschuß umsetzt, ist das vollständige Abfangen der Aminogruppen selbst dann gewährleistet, wenn dem Reaktionsgemisch gleichzeitig schon monofunktionelle andere Komponenten von der Art der einwertigen Alkohole oder monofunktionellen Oxime zugemischt sind. Tatsächlich können solche Komponenten bereits in beträchtlicher Menge vorliegen. Das im Überschuß



eingesetzte Isocyanat fängt zunächst zuvörderst alle Aminogruppen ab, der Isocyanatüberschuß reagiert dann in einer langsameren nachfolgenden Reaktion mit beispielsweise vorgelegtem oder nachträglich zugegebenen monofunktionellen Alkohol, der seinerseits im Überschuß über die Menge zugegen sein kann, die zur Reaktion mit dem Isocyanatüberschuß benötigt wird.

Polyamine im Sinne der Erfindung sind primäre und/oder sekundäre Amine, die wenigstens zwei solcher Isocyanatreaktiver Aminogruppen aufweisen. Besonders bevorzugt können Diamine, und zwar insbesondere diprimäre Amine (primäre Diamine) sein. Neben oder anstelle solcher Diamine können aber auch tri- und höhere Polyamine verwendet werden. Solche höheren Polyamine werden erfindungsgemäß allerdings bevorzugt nur in Mischung mit Diaminen eingesetzt, beispielsweise bis zu solchen Verhältnissen, daß etwa gleiche Mengen an Diamin und höherem Polyamin vorliegen.

Beispiele für höhere Polyamine sind Diäthylentriamin bis Pentaäthylenhexamin oder Dipropylentriamin bis zum Penta-propylenhexamin. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten reaktiven Diamine können cycloaliphatischer und/oder aromatischer und dabei gegebenenfalls mehrkerniger Natur sein, es können anteilsweise oder auch ausschließlich aber auch aliphatische Diamine Verwendung finden.

Polyamine, mit denen gute Ergebnisse im Sinne der Erfindung erhalten wurden, sind beispielsweise 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, Äthylendiamin, Hexamethylendiamin, N-Amino-Äthylpiperazin, Xylylendiamine, 1,3,5-Triisopropylbenzol-2,4-diamin, 1,3-Diisopropylbenzol-2,4-diamin, 2,4-Diaminomethyl-1,3-dimethylbenzol oder 3-Aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexylamin. Ein besonders günstiges und hochwirksames Diamin im Sinne der Erfindung ist Di-(aminomethyl)benzol.

Monoisocyanatverbindungen im Sinne der Erfindung sind aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Monoisocyanate. Die aliphatischen Monoisocyanate können beispielsweise bis zu 25 C-Atome aufweisen. Sowohl hier wie bei den aromatischen bzw. cycloaliphatischen Monoisocyanaten sind technisch leicht zugängliche und preiswerte Verbindungen besonders bevorzugt. Beispiele sind: Alkylisocyanate mit 1 bis 22 C-Atomen, z. B. Methylisocyanat, Äthylisocyanat, Propylisocyanat, Butylisocyanat, Stearylisocyanat, sekundäre Alkylisocyanate wie tert.-Butylisocyanat und/oder aromatische Isocyanate wie Phenyl-

sulfonylisocyanat oder auch cycloaliphatische Isocyanate wie Cyclohexylisocyanat.

Als Diisocyanatverbindungen kommen sowohl aromatische als auch cycloaliphatische, gegebenenfalls jeweils mehrkernige Diisocyanate und/oder aliphatische Diisocyanate in Betracht. Geeignete handelsübliche Verbindungen dieser Klasse sind beispielsweise aliphatische Diisocyanate mit wenigstens 2 C-Atomen wie Äthylen-1,2-diisocyanat und Hexamethylen-1,6-diisocyanat oder ein Isomeren-gemisch von 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat. Besonders geeignet sind aromatische Diisocyanatverbindungen, beispielsweise die bekannten Isomeren-gemische von 65 % Toluylen-2,4-diisocyanat und 35 % Toluylen-2,6-diisocyanat bzw. solche Isocyanat-gemische, die 80 % des 2,4-Isomeren und 20 % des 2,6-Isomeren besitzen. Andere geeignete aromatische Diisocyanate sind das 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder das Naphthylen-1,5-diisocyanat. Ein für die Erfindung geeignetes cycloaliphatisches Diisocyanat ist beispielsweise das 3-Isocyanatomethyl-3,5,5,-trimethyl-cyclohexylisocyanat.

Alle hier genannten reaktiven Diamino-Verbindungen und Diisocyanate sind für die Thixotropierung geeignet. Besonders wirksam ist das 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, Xylylendiamin und das 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Bei den Isocyanaten zeigen besonders 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Toluylen-2,6-diisocyanat und Naphthylen-1,5-diisocyanat starke Thixotropiewirkungen. Auch hier sind im Prinzip jedoch alle beschriebenen Diisocyanate geeignet. Unterschiede finden sich lediglich in der Wirksamkeit. Diese unterschiedliche Wirkung kann berücksichtigt werden bei der Auswahl der Menge der Polyharnstoff bildenden Komponenten. So ist es möglich, durch Wahl einer größeren Menge von Komponenten mit geringerer Wirkung beim Verdickungseffekt das gleiche Ergebnis zu erzielen wie beim Einsatz geringerer Mengen von Komponenten mit stärkerer thixotroper Wirkung.

Bei aliphatischen Diisocyanaten wirkt sich eine Symmetrie im Aufbau positiv bezüglich der Wirksamkeit als thixotropie-bildende Komponente aus. So ist z. B. Hexamethylen-1,6-diisocyanat wirksamer als 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat.

Es hat sich weiter gezeigt, daß besonders Alkylgruppen wie Methyl- und Isopropylreste als Substituenten in der Nachbarschaft der NCO-Gruppe, also in o-Stellung, sich besonders günstig auf die thixotropie-gebenden Eigenschaften aromatischer Diisocyanate auswirkt. Sind zwei Methyl- oder Isopropylgruppen den Isocyanatgruppen symmetrisch benachbart, so wird die Wirkung des Diisocyanats noch günstiger. 1,3,5-Triisopropylbenzol-2,4-diisocyanat zeigt beispielsweise die stärksten thixotropie-gebenden Eigenschaften. Nicht ganz so stark ist die Wirkung von 1,3-Diisopropylbenzol-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,4-Diisocyanatomethyl-1,3-dimethylbenzol, während Toluylen-2,4-Diisocyanat und Hexamethylen-1,6-diisocyanat noch etwas schwächer in ihrer thixotropierenden Wirkung sind.

Eine gewisse Parallelität zeigt sich bei den Diaminen. 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexan ist bedeutend wirksamer als 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan. o-Phenylendiamin ist deutlich wirksamer als m- bzw. p-Phenylendiamin, welche gleiche thixotrope Bindemittel ergeben.

Sekundäre Diamine aliphatischer Struktur, die keine primären Aminogruppen enthalten, ergeben nur in sehr hohen Konzentrationen eine schwache Thixotropie.

Äthylendiamin liefert beispielsweise einen starken Thixotropie-Effekt, während das entsprechende N,N'-Diäthylderivat sehr viel weniger wirksam ist. Sehr

~~Das Molekül ist dagegen nicht cyclisiert.~~  
mit ausschließlich sekundären Aminogruppen, beispielsweise das Piperazin. Dieses Diamin ist genau so wirksam wie 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan.

Bei den aliphatischen Diaminen gilt allgemein, daß nicht nur kurzkettige Diamine besonders günstige Effekte liefern, insbesondere auch langkettige, beispielsweise 1,12-Diaminododecan, sind wertvolle Komponenten im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre. Als tri- und höhere Polyamine eignen sich im Rahmen der Erfindung insbesondere aliphatische Polyamine mit 3 bis 6 Aminogruppen im Molekül von denen die endständigen primäre und die restlichen sekundäre Aminogruppen sind.

Monoalkohole im Sinne der Erfindung sind insbesondere ausreichend flüchtige monofunktionelle Alkohole aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Struktur. Besonders geeignet sind aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 7 C-Atomen und cycloaliphatische niedere Alkohole, insbesondere Cyclohexanol. Es sind auch Alkohole mit größerem Molekulargewicht verwendbar. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, daß in aller Regel die Alkohole in praktisch beliebigem Überschuß angewendet werden können, so daß ein meistens beträchtlicher Teil der Alkohole nicht an der Reaktion

zur Ausbildung des Thixotropierungsmittels beteiligt ist. Dieser Alkoholüberschuß sollte daher die Möglichkeit haben, aus dem Bindemittel bzw. aus der damit hergestellten Lackfarbe beim Trocknen verdunsten zu können, damit keine nachteiligen Einflüsse auf die Eigenschaften des Bindemittels bzw. der Lackfarbe entstehen. Neben den genannten Monoalkoholen sind insbesondere auch niedere Ätheralkohole (Monoäther von Glykolen) verwendbar. Beispiele sind Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylglykolmonoäther, bzw. entsprechende Halb-Ester von Glykolen.

Entsprechende Überlegungen gelten für die Auswahl der Oxime als monofunktionelle Reaktionskomponenten. Hier sind flüchtige bzw. verdunstende Komponenten bevorzugt, insbesondere sind Ketoxime und Aldoxime mit bis zu 6 C-Atomen geeignet.

Sowohl die Monoalkohole als auch die Oxime können in beträchtlichem Überschuß über die zur Blockierung freier Isocyanatgruppen notwendige Menge hinaus verwendet werden. Anders ist es in der Regel bei der Mitverwendung von Monoaminen. Hier wird vorzugsweise nur eine solche Menge des Monoamins eingesetzt, daß nach der Harnstoffaddukt-Bildung keine wesentlichen Mengen an freien Aminogruppen vorliegen. Zwar kann mit einem Überschuß von Monoamin grundsätzlich gearbeitet werden, es ist jedoch in der Regel keine Verbesserung in der Thixotropie festzustellen. Bei oxydativ trocknenden Bindemitteln kann ein Überschuß an freien Aminogruppen schädlich sein, insbesondere zu einer langsameren Trocknung führen. Geeignete Monoamine sind insbesondere primäre Monoamine mit aliphatischer, cycloaliphatischer und heterocyclischer Struktur. Hier kommen Verbindungen mit 1 bis 25 oder auch noch mehr C-Atomen in Betracht. Auch sekundäre Monoamine mit aliphatischer oder cycloaliphatischer Struktur, z. B. Dibutylamin oder Dicyclohexylamin, sind zum Abfangen der noch freien Isocyanatgruppen geeignet. Solche Monoamine wirken aber nur wenig oder

gar nicht thixotropie-erhöhend, während den primären Monoaminen durchaus auch noch eine Eigenwirkung zukommen kann.

In der Klasse der Alkanolamine können primäre oder sekundäre Aminogruppen-enthaltende Alkohole Verwendung finden. Auch hier gelten die allgemeinen angeführten Gesetzmäßigkeiten, insbesondere also bezüglich der Aminogruppe, daß kein wesentlicher Überschuß über die noch reaktionsbereiten NCO-Gruppen hinaus eingesetzt werden sollte. Für das praktische Arbeiten haben insbesondere niedrigere

~~Aliphatische Alkanolamine besondere Bedeutung~~

Allgemein gilt, daß bei der Thixotropierung im Rahmen der Erfindung durch Mitverwendung von hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln die Viskosität des Bindemittels bzw. bindemittelhaltigen Systems herabgesetzt wird. Hierdurch wird die Herstellung der Thixotropierungsmittel in Gegenwart des Bindemittels erleichtert. Ähnliches gilt, wenn die Bindemittel in nicht-reaktiven Lösungsmitteln, beispielsweise in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern, Ketonen, Äthern und ähnlichem gelöst sind. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind allerdings in aller Regel durch beträchtliche Bindemittelgehalte ausgezeichnet. So liegt vorzugsweise im thixotropierten System das Bindemittel in einer Menge von wenigstens 20 Gew.-% vor. Größere Mengen von beispielsweise wenigstens 30 Gew.-% oder 40 oder mehr Gew.-% Bindemittel im System können bevorzugt sein. In wichtigen Einsatzgebieten der Erfindung macht das Bindemittel mehr als die Hälfte des Gesamtgemisches aus.

Als Bindemittel sind praktisch alle in der Überzugstechnik vorgeschlagenen Komponenten geeignet. Nahezu in sämtlichen Fällen läßt sich ein Thixotropierungseffekt erreichen. Besonders geeignete Bindemittelklassen sind beispielsweise

die lang-, mittel- oder kurzöligen oder auch die ölfreien Alkydharze, Standöle, Leinöl/Leinöl-Standöl-Kombinationen, Urethan-, Epoxiharz-, Acrylharz- und Styrol-modifizierte Alkydharze, PVC-Mischpolymerisate, Cyclokautschuke, ölmodifizierte Epoxide, wasser-verdünnbare Alkydharze in der nicht neutralisierten Form und ähnliche Komponenten.

Die Erfindung läßt sich ebenso aber auch mit Vorteil anwenden beispielsweise bei ungesättigten Polyesterharzen bzw. ihren Mischungen mit copolymerisierbaren Monomeren, wie Styrol, Methacrylat oder ähnlichen äthylenisch ungesättigten Verbindungen. Ein anderes interessantes Anwendungsgebiet der Erfindung sind die sog. Lösungsmittelfreien Bindemittelsysteme, d.h. vergleichsweise niedrig viskose Kondensate, die ohne oder nur mit geringen Mengen an Lösungsmitteln zum Einsatz kommen. Als geeignete saure Bindemittel in nicht neutralisierter Form kommen beispielsweise Bindemittel dieser Art mit Säurezahlen von 20 bis 120, vorzugsweise von etwa 30 bis 90, in Betracht. Geeignet ist das erfindungsgemäße System aber auch zur Thixotropierung wasserverdünbarer Bindemittel, die Neutralisationsprodukte oder wenigstens teilneutralisierte Produkte von Bindemitteltypen sind, die im nicht neutralisierten Zustand eine Säurezahl im Bereich von 20 bis 120 und vorzugsweise im Bereich von 30 bis 90 aufweisen. Aus dem umfangreichen Stand der Technik zu der Beschaffenheit von Bindemitteln sei auf die britische Patentschrift 1 230 605 und die darin zitierte Literatur sowie auf das Fachbuch Wagner-Sarx "Lackkunstharze", 5. Auflage, 1971, Carl Hanser Verlag, München, verwiesen.

Einzelne Bindemittel können unterschiedlich stark auf den Thixotropierungseffekt ansprechen. Will man nur schwach bei der erfindungsgemäßen Thixotropierung ansprechende Bindemittel-Systeme verstärken, so braucht man beispiels-

weise nur beschränkte Mengen eines verträglichen und dabei besonders gut ansprechenden Bindemitteltyps mitzuverwenden, um insgesamt eine gut thixotrope Masse zu erhalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es möglich, nur einen Teil des Bindemittels der fertigen Zusammensetzung in Gegenwart der reaktiven Komponenten der Erfindung zu thixotropieren. In dieser Ausführungsform wird dann bezüglich dieses Teiles eine übermäßig starke Thixotropie erzeugt. Das so erhaltene Gel wird

~~und/oder Lösungsmittel abgemischt, und zwar so lange, bis der gewünschte Zustand erreicht ist. In dieser Möglichkeit liegt eine weitere wichtige Vereinfachung zur Einstellung vorbestimmbarer Eigenschaftskombinationen in den Fertigprodukten.~~  
und/oder Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel abgemischt, und zwar so lange, bis der gewünschte Zustand erreicht ist. In dieser Möglichkeit liegt eine weitere wichtige Vereinfachung zur Einstellung vorbestimmbarer Eigenschaftskombinationen in den Fertigprodukten.

Gut ausgebildete thixotrope Eigenschaften und in den meisten Fällen klare Gele werden erhalten, wenn das Diamin im Bindemittel vorgelegt und das Monoisocyanat und eventuell Diisocyanat in Lösungsmittel verdünnt oder unverdünnt zugegeben wird. Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung kann jedoch durch eine Folge bestimmter Verfahrensmaßnahmen Einfluß auf die Eigenschaften des Thixotropierungsmittels genommen werden.

Im Rahmen dieser Ausführungsform wird nicht nur das Polyamin zusammen mit den gegebenenfalls vorliegenden monofunktionalen Komponenten in das Bindemittel eingemischt bevor die Polyharnstoffbildung erfolgt, hier werden vorzugsweise auch die Isocyanate mit einem Anteil des Bindemittels bzw. des bindemittel-haltigen Gemisches vereinigt, bevor die Komponenten zur Reaktion zusammengegeben werden.



In der erwähnten besonders wichtigen Ausführungsform wird dabei die Reaktion so durchgeführt, daß man die Mono- und gegebenenfalls Diisocyanate in einem Anteil des flüssigen Bindemittel bzw. Bindemittel-enthaltenden flüssigen Gemisches homogen verteilt und dann im unmittelbaren Anschluß die Polyamine zweckmäßig ebenfalls in Bindemittel gelöst in das vorgelegte Diisocyanat eingibt. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß wenigstens während des Überwiegenden Teiles der Harnstoffbildungs-Reaktion Isocyanatgruppen im Überschuß vorliegen. Besonders zweckmäßig kann es gerade hier sein, bei der Auswahl des stöchiometrischen Verhältnisses von reaktiven Aminogruppen und Isocyanatgruppen einen Isocyanatüberschuß sicherzustellen, so daß bis zum Ende der Umsetzung der Aminogruppen freie Isocyanatgruppen im Überschuß vorliegen. Die durch Aminogruppen nicht abgefangenen Isocyanatgruppen werden mit den in diesem Fall mitverwendeten monofunktionellen Komponenten zur Umsetzung gebracht.

Die hier geschilderte besondere Zugaberichtung des Polyamins zum Isocyanatüberschuß führt zur Ausbildung von thixotropen Materialien, wie sie bisher in Kombination ihrer günstigen Eigenschaften nicht hergestellt werden konnten. Das thixotropierte Anstrich- bzw. Bindemittel hat einen weich-pastösen Charakter, d.h. es ist leicht streichbar. Trotzdem zeigt es beim Auftragen an senkrechte Flächen einen hervorragenden Stand, ein unerwünschtes Abfließen auch dicker Anstrichschichten tritt nicht ein. Auf der anderen Seite besitzt dieses weich-pastöse Material doch einen so ausreichenden Verlauf, daß der gewünschte Ausgleich von Unebenheiten aus dem Auftragsvorgang der Anstrichmittelschicht auf die überziehende Unterlage befriedigend eintritt. In der besonders vorteilhaften Kombination ihrer Eigenschaften unterscheiden sich auf diese Weise hergestellte thixotropierte Überzugsmittel deutlich von solchen, bei denen beispielsweise Diisocyanat in die Polyamin-haltige Reaktionskomponenten eingebracht worden ist.

Die Umsetzung der Polyamine mit den Diisocyanatverbindungen und gegebenenfalls den monofunktionellen Komponenten in Gegenwart des Bindemittels kann bei Raumtemperatur erfolgen. Die Wirkung des thixotropiegebenden Zusatzes kann häufig allerdings dann wesentlich gesteigert werden, wenn die Umsetzung bei erhöhten Temperaturen erfolgt. Besonders geeignet kann hier ein Temperaturbereich von etwa 40 bis 100°C sein, wobei besonders Temperaturen zwischen 50 und etwa 80°C bevorzugt sein können. Eine andere Möglichkeit zur Ver-

Realisation liegt darin, die Reaktion bei Raumtemperatur durchzuführen und dann das thixotropierte Material beispielsweise auf Temperaturen bis etwa 80°C zu erwärmen. Insgesamt ist für die Herstellung der Polyharnstoffe der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 100°C, insbesondere von Raumtemperatur von etwa 70°C, bevorzugt. Das in Gegenwart von Bindemitteln gebildete thixotrope Gel ist bemerkenswert stabil und stellt insbesondere ein von der Temperatur weitgehend unabhängiges irreversibles Gel dar.

Diese Temperaturbeständigkeit des thixotropen Zustandes selbst bis zu hohen und in der Einbrenn-Technik gebräuchlichen Temperaturen macht die Erfindung besonders brauchbar für die Verwendung auf dem Gebiet der wärmetrocknenden bzw. wärmereaktiven Bindemittel bzw. Anstrichsysteme. Ein besonders bevorzugter Aspekt der Erfindung ist damit die Verwendung der hier geschilderten Harnstoffgruppen enthaltenden Additionsprodukte, die in Gegenwart polymerer Verbindungen hergestellt worden sind als wärmestabiles Thixotropierungsmittel in wärmetrocknenden Polymermassen, beispielsweise in sog. Einbrennlacken.

Ein in der Technik besonders interessantes Gebiet der hier

betroffenen Art ist die Herstellung von wärmegehärteten Überzügen auf beispielsweise Metallteilen durch Aufbringen von sog. wärmetrocknenden Lacken und insbesondere Einbrennlacken und -grundierungen. Großtechnische Anwendung finden diese Verfahren beispielsweise bei der Herstellung von Autokarosserien, Haushaltsgeräten, wie Wasch- oder Spülmaschinen, Kühlschränken oder bei der Herstellungen von Bandbeschichtungen nach dem Coil-coating-Verfahren. Die Technik hat hier eine große Zahl von wärmehärtenden Systemen entwickelt, die üblicherweise im Temperaturbereich zwischen etwa 70 und 300°C oder auch darüber ausgehärtet werden. Die Erfindung ist für dieses Gebiet der wärmereaktiven Anstrichmittel, insbesondere wärmetrocknenden Lacke, Einbrennlacke und -grundierungen, die beispielsweise auf Basis von wärmehärtenden Aminoplasten, selbstvernetzenden oder fremdvernetzenden Acrylatharzen, wärmehärtenden Alkydharzen und/oder Epoxydharzen aufgebaut sind, besonders geeignet. Die hier genannten wärmereaktiven Bindemittelsysteme können in an sich bekannter Weise in Abmischung mit weiteren Bindemittelkomponenten Verwendung finden, so wie es heute in den zahlreichen Vorschlägen zur Herstellung wärmehärtbarer Systeme bekannt ist. Aus der umfangreichen Literatur wird hierzu verwiesen auf "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, Bd. 11. Seiten 279 bis 364, sowie auf das bereits erwähnte Handbuch Wagner-Sarx "Lackkunstharze", dort insbesondere Seiten 61 bis 80 und 230 bis 235.

Besonders wichtig kann die Erfindung für das Gebiet wärmehärtender Einbrennlacke auf Basis von Aminoplasten, insbesondere entsprechender Harnstoffharze und/oder Melaminharze, sein. Besonders wichtig sind hier die durch Zusatz von anderen Bindemittelsystemen plastifizierten Mehrkomponenten-Lacke. Solche plastifizierende Systeme sind beispielsweise Polyester, trocknende oder nicht-trocknende Alkydharze, Epoxidharze, Polyacrylate, aber auch beispielsweise Nitrocellulose oder Silicon-, Acryl-, Styrol-, Vinyltoluol-modifizierte Alkydharze oder auch ölfreie Alkydharze.

Die Mischungsverhältnisse der polymeren Bindemittel liegen im üblichen Rahmen. Vorzugsweise wird also das wärmehärtbare, insbesondere verätherte Harnstoff- bzw. Melaminharz im Unterschuß gegenüber den anderen Bindemittelbestandteilen eingesetzt.

Gerade für dieses Gebiet der Einbrennlacke auf Basis von Aminoplasten hat sich als zweckmäßig erwiesen, eine bestimmte Reihenfolge in den Verfahrensschritten bei der Herstellung des thixotropierten Materials einzuhalten. Besonders zweckmäßig ist es nämlich, die in situ-Herstellung des Harnstoffad-

~~duktes aus Harnstoffverbindungen und Aminen nicht im Aminoplast-Anteil, sondern in dem plastifizierenden Bindemittel-~~  
anteil durchzuführen. Die Aminoplaste können leicht eine Unverträglichkeit mit Harnstoffaddukten beim Versuch zeigen, in der Aminoplastphase die in situ-Bildung des Harnstoffs vorzunehmen. Es kommt damit zu Trübungserscheinungen, die möglicherweise auf eine gewisse Ausfällung des entstehenden Polyharnstoffmoleküls zurückzuführen sind und die dazu führen können, daß sich nicht die volle Wirksamkeit im Thixotropie-Effekt entwickelt. Wirkungsvoller ist es also, die in situ-Bildung des Harnstoffadduktes in dem plastifizierenden Bindemittelanteil vorzunehmen und anschließend das derart thixotropierte Bindemittel mit dem wärmereaktiven Aminoplast-Anteil zu vermischen. Hier treten jetzt keine Beeinträchtigungen der Thixotropiewirkung mehr ein.

Besonders wichtig ist die Erfindung weiterhin im Zusammenhang mit Acrylatharzen, und zwar sowohl vom selbstvernetzenden als vom fremdvernetzenden Typ. Beide Typen lassen sich befriedigend durch eine in situ-Bildung von Harnstoffaddukten in ihrer Gegenwart thixotropieren, so daß entweder sie selber oder in Abmischung mit ihnen eingesetzte Komponenten - insbesondere beispielsweise Alkydharze und/oder weitere Bindemittelkomponenten, wie sie vorher aufgezählt worden sind, - als Bindungsphase für das Thixotropie-

rungsmittel enen können. Die selbstnetzenden Acrylatharze können beispielsweise in bekannter Weise mit Epoxidharzen, Alkydharzen oder Melaminharzen abgemischt werden, die fremdvernetzenden Acrylatharze benötigen, insbesondere methylolätherhaltige Produkte, wie Harnstoffharze oder Melaminharze als Einbrennlackierungen.

Bei der direkten Thixotropierung von Bindemitteln im Sinne der Erfindung, die Methyloläthergruppen enthalten, kann es zweckmäßig sein, auf das Folgende zu achten: Bindemittel dieser Art wie Aminoharze oder Acrylamid-Formaldehydharze können offenbar mit den zur Harnstoffadduktbildung eingesetzten Aminen in Wechselwirkung treten. Hier und in ähnlichen Fällen ist es dementsprechend zweckmäßig, die Isocyanate sofort nach der Vermischung des Bindemittels mit den Aminen zuzugeben. Aufgrund der besonders hohen Reaktivität der Isocyanatgruppe mit den Aminogruppen läuft dann die Harnstoffadduktbildung ab, bevor unerwünschte sekundäre Reaktionen bzw. Wechselwirkungen auftreten können.

Bei der Auswahl der Komponenten zur Bildung der Harnstoffaddukte kann es insbesondere in Abstimmung mit den späterhin gewünschten Einbrennbedingungen zweckmäßig sein, die Farbstabilität in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur zu berücksichtigen. Bekannt ist beispielsweise aus der Polyurethanchemie, daß aromatische Diisocyanate wie Toluylendiisocyanat bei hohen Temperaturen zu unerwünschten Farbänderungen führen können, die sich auf den hier betroffenen Gebiet der Einbrennlacke als Vergilbungen bemerkbar machen können. Wenn eine hohe Farbstabilität insbesondere unter hohen Temperaturbelastungen erwünscht ist, kann es also zweckmäßig sein, nicht-aromatische Diisocyanate, beispielsweise cycloaliphatische, insbesondere aber auch aliphatische Diisocyanate einzusetzen.

Es wurde weiterhin gefunden, daß bestimmte Monoisocyanatverbindungen ganz besonders geeignet sind, bei Umsetzung mit Polyaminen - insbesondere Diaminen - in Gegenwart des Bindemittels die gewünschte Kombination von Eigenschaften im thixotropierten Material herzustellen. Diese Monoisocyanate, die gemäß dieser Ausführungsform zur Herstellung des Polyharnstoffaddukts Verwendung finden, sind ihrerseits Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten und Monoalkoholen, wobei in getrennter Reaktion und insbesondere in Abwesenheit des Bindemittels zunächst Polyisocyanate mit solchen Mengen

freie Isocyanatgruppe im Molekül verbleibt. Die auf diese Weise hergestellten Monoisocyanate werden dann in Gegenwart des zu thixotropierenden Bindemittels bzw. Anstrichmittels oder wenigstens eines Teiles davon mit Polyaminen und gegebenenfalls Polyisocyanatverbindungen zur Umsetzung gebracht.

Für die Herstellung dieser Monoisocyanate kommen beispielsweise alle diejenigen Diisocyanatverbindungen in Betracht, die zuvor - dort zur unmittelbaren Verwendung - aufgezählt sind. Geeignete Diisocyanatverbindungen sind in diesem Sinne sowohl aromatische als auch cycloaliphatische, gegebenenfalls jeweils mehrkernige Diisocyanate und/oder aliphatische Diisocyanate.

Die Herstellung von solchen Monoisocyanatverbindungen mit etwa einer freien Isocyanatgruppe im Molekül durch Umsetzung von Polyisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen ist an sich bekannt. Hingewiesen wird hierzu auf die britische Patentschrift 1 230 605, in der ein Verfahren zur Herstellung von thixotropen Harzen bzw. Harzlösungen beschrieben wird. Dort werden entsprechende Monoisocyanatverbindungen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit monofunktionellen Alkoholen in getrennter Verfahrensstufe hergestellt und dann mit dem Bindemittel selbst und/oder

mit Wasser in Gegenwart des Bindemittels zur Umsetzung gebracht. Auch hierbei entstehen tatsächlich thixotrope Bindemittel. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Reaktionsablauf unzureichend kontrollierbar ist, so daß es nicht zuverlässig möglich ist, Reaktionsprodukte mit vorherbestimmten und gewünschten Kombinationen von Eigenschaften zu erhalten. Insbesondere ist auch die nach diesem Verfahren aus dem Stand der Technik benötigte Menge an Isocyanatverbindung verhältnismäßig hoch, um eine ausreichende Thixotropie zu erzeugen.

Es wurde Überraschenderweise festgestellt, daß Monoisocyanate der hier und in der britischen Patentschrift 1 230 605 geschilderten Art dann in besonders zuverlässiger Weise besonders günstige Eigenschaftskombinationen im thixotropierten Bindemittel liefern, wenn sie nicht unmittelbar mit dem Bindemittel bzw. mit Wasser zur Reaktion gebracht werden, sondern wenn im Sinne der vorliegenden Lehre eine Umsetzung mit Polyaminen in Gegenwart wenigstens eines Teiles des zu thixotropierenden Bindemittels erfolgt. Die besonders schnell ablaufende Reaktion zwischen isocyanatreaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen und den Isocyanatgruppen führt dazu, daß im Rahmen der Erfindung konstitutionsmäßig genau vorausbestimmbare Polyharnstoffaddukte gebildet werden können, die den Bindemitteln bzw. Anstrichmitteln in vorbestimmbarer Weise die gewünschten Eigenschaftskombinationen verleihen.

Die Herstellung der Monoisocyanatverbindungen kann beispielsweise so erfolgen, wie in der britischen Patentschrift 1 230 605 beschrieben. In der Regel wird das Polyisocyanat, vorzugsweise das gewählte Diisocyanat, mit der stöchiometrisch etwa benötigten Menge an Monoalkohol umgesetzt. Hierbei kann bei Raumtemperatur, vorzugsweise aber auch bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden. Besonders geeignet sind beispielsweise Temperaturen von 50 bis 120°C.

Es kann zweckmäßig sein, diese Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel vorzunehmen. Hierbei werden Lösungsmittel bevorzugt, die dann später auch bei der Thixotropierung des Bindemittels bzw. Überzugsmittels im Reaktionssystem verbleiben können. Vorzugsweise wird das Polyisocyanat vorgelegt und der Monoalkohol unter Rühren so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur beispielsweise im Bereich von etwa 50 bis 100°C liegt.

Monoalkohole für die Herstellung dieser Monoisocyanatverbindungen sind erfindungsgemäß vorzugsweise primäre Monoal-

grundsätzlich in Betracht. Erfindungsgemäß kann es dabei bevorzugt sein, Monoalkohole mit wenigstens 5 und vorzugsweise wenigstens 8 C-Atomen zu verwenden. Besonders geeignet sind beispielsweise Monoalkohole des C-Bereiches von 8 bis 25, insbesondere C<sub>9</sub> bis C<sub>17</sub>. Die Alkohole können aliphatischer, cycloaliphatischer, aber auch aromatischer Art sein. Die aliphatischen Alkohole können dabei geradkettig oder verzweigt sein. Verzweigte aliphatische Alkohole können eine besondere Bedeutung haben. Anstelle einfacher Alkohole der hier geschilderten Art können auch Halbestere bzw. Halbäther von Glykolen Verwendung finden. Die Alkohole selbst können gesättigt oder auch ungesättigter Natur sein. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die Angaben der genannten britischen Patentschrift 1 230605, Blatt 5, Zeile 50, bis Blatt 6, Zeile 18. Zur Offenbarung der Polyisocyanate in Rahmen der genannten britischen Patentschrift wird verwiesen dort auf Seite 5, Zeile 25 bis 50. Alle die dort zusätzlich zu den bereits genannten Polyisocyanate können auch im Rahmen der Erfindung Verwendung finden.



Die Verwendung gerade längerkettiger Monoalkohole zur Herstellung der Monoisocyanatverbindungen hat u.a. den Vorteil, daß sie weniger hygroskopisch sind und somit weniger Wasser enthalten als kurzkettige Alkohole. Ist bei der Adduktbildung Wasser in Mengen, die mehr als Spuren sind, vorhanden, so kann es zur Ausbildung von Trübungen durch Entstehen von unlöslichen Polyharnstoffen kommen. Das ist für die spätere Anwendung dieser Monoisocyanate zur Thixotropierung unerwünscht. Die Addukte von Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten und kurzkettigen Alkoholen neigen auch schneller zum Auskristallisieren als Monoisocyanate, die durch Umsetzung von beispielsweise Toluyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat mit Nonylalkohol, Isotridecylalkohol oder Stearylalkohol hergestellt worden sind. Die Auswahl des Alkohols kann dabei insbesondere auch in Abstimmung mit dem zu thixotropierenden Bindemittel erfolgen. Besonders hohe Verträglichkeiten und damit Stabilisierungen des thixotropen Zustandes können durch Anpassung der Alkoholkomponente im Monoisocyanat an die Natur des Bindemittels erreicht werden.

Die Thixotropierung erfolgt hier vorzugsweise derart, daß der zu thixotropierende Bindemittelanteil mit dem Polyamin vermischt und dann die Isocyanatverbindungen eingeührt werden. Auch hier wird die Wirkung des thixotropiegebenden Zusatzes dann wesentlich gesteigert, wenn die Umsetzung bei den genannten erhöhten Temperaturen erfolgt. Es gelingt damit, hoch-thixotrope Bindemittel schon mit geringen Mengen des thixotropiegebenden Bestandteiles herzustellen. So können schon mit 0,1 bis etwa 2. vorzugsweise mit etwa 0,1 bis 1 Gew.-% des thixotropiegebenden Bestandteils - bezogen auf lösungsmittelfreies Bindemittel - die technisch gewünschten Ergebnisse erzielt werden. Gegenüber allen einschlägigen Vorschlägen aus dem Stand der Technik liegt hier eine wesentliche Verbesserung vor.

409825/1024

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Isocyanatverbindungen und insbesondere die Monoisocyanate im Überschuß über die reaktionsbereiten primären und/oder sekundären Aminogruppen einzusetzen. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß tatsächlich kein freies Amin im Bindemittel verbleibt. Freie Aminogruppen können unerwünschte Effekte auslösen. Der Überschuß freier Isocyanatgruppen stört nicht. Handelsübliche Bindemittelsysteme enthalten häufig sonstige isocyanatreaktive Bestandteile, wie Alkohole, Oxime und vor allen Dingen in aller Regel beschränkte Feuchtigkeitsmengen. Der Anteil von Isocyanatgruppen, der über die reaktionsfähigen Aminogruppen hinaus als Überschuß vorliegt, reagiert

mit gegebenenfalls vorliegenden reaktiven Gruppen des Bindemittels. Auf jeden Fall verschwinden die Isocyanatgruppen nach kurzer Zeit vollständig, so daß Störungen von ihnen nicht zu erwarten sind. Entscheidend ist, daß die reaktiven Aminogruppen wegen ihrer besonders hohen Reaktionsbereitschaft mit Isocyanatgruppen stets zuerst in Reaktion treten und hierdurch die Ausbildung des vorbestimmten Polyharnstoffadduktes sichergestellt ist. Ein Überschuß des Isocyanats von 10 bis 100 Äquivalent-% über die reaktiven Aminogruppen kann zweckmäßig sein. Ein Überschuß von 15 bis 50 Äquivalent-% wird in der Regel bevorzugt.

Die Monoisocyanate der zuletzt geschilderten Art können mit anderen Monoisocyanatverbindungen in Mischung eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, schon mit sehr geringen Mengen des in situ gebildeten Polyharnstoffaddukts gute Antiabsetzeigenschaften zu erzielen, ohne einen stark ausgeprägten Gelcharakter zu erzeugen. Das kann für viele Anwendungszwecke wichtig sein, hingewiesen wird beispielsweise auf faserverstärkte ungesättigte Polyesterharze oder pigmentierte Anstrichmittel, bei denen ein hoher Grad von Fließfähigkeit gewünscht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens bis zur Ausbildung des Harnstoffadduktes unter Reaktion aller Isocyanatgruppen bei im wesentlichen wasserfreien Bedingungen gearbeitet. Die üblicherweise in den Komponenten des Anstrichmittels vorliegenden Feuchtigkeitsmengen stören bei dieser Ausführungsform nicht. Tatsächlich kann aber die Bildung des Harnstoffaddukts durchaus auch in Gegenwart kleinerer oder größerer Wassermengen erfolgen. Hier ist dann bevorzugt durch rasches Vermischen von Isocyanat und Aminkomponente sicherzustellen, daß die Reaktion zwischen diesen beiden reaktiven Gruppen die bevorzugte Reaktion ist.

Es ist erfindungsgemäß ohne weiteres möglich, nicht nur Bindemittel als solche bzw. ihre Lösungen, sondern auch fertige Lackfarben, die neben dem Bindemittel beispielsweise Pigmente und Hilfsstoffe enthalten, zu thixotropieren.

Man gibt dann die Reaktanten der fertigen Lackfarbe zu. Günstiger ist es allerdings, wenn das Bindemittel allein, bzw. in Mischung mit einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel thixotropiert wird, woraufhin das gebildete Gel mit den Pigmenten und weiteren Zusatzstoffen, z. B. durch Reiben auf einem Walzenstuhl, in einer Perlmühle oder in einem Dissolver zur Lackfarbe aufbereitet wird.

Bei den im folgenden geschilderten Beispielen wurde die Beschaffenheit des thixotropen Zustandes nach drei Gesichtspunkten beurteilt, nämlich nach der eingestellten Thixotropie, nach der ausgebildeten Viskosität und nach dem Fließverhalten des Produktes. Hierfür gelten die folgenden Maßzahlen:

Thixotropie:	sehr stark thixotrop	6
	stark thixotrop	5
	gut thixotrop	4
	schwach thixotrop	3
	sehr schwach thixotrop	2
	nicht thixotrop	1

Viskosität:	sehr schwer verrührbar	4
	schwer verrührbar	3
	gut verrührbar	2
	leicht verrührbar	1

Fließverhalten:	stark salbenartig-pastös	4
	gut salbenartig-pastös	3
	schwach salbenartig-pastös	2
	nicht salbenartig-pastös	1

TABELLE 1

<u>Komp. 1)</u>				
	1	2	3	4
langfälliges Leinölalkyd 60 % in Testbenzin	300,-	300,-	300,-	300,-
Cyclohexylisocyanat			8,-	
Äthylglykol	10,-	10,-		
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino- dicyclohexylmethan	5,3	5,3		8,-
<u>Komp. 2)</u>				
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino- dicyclohexylmethan			8,-	
Toluylendiisocyanat	3,26	3,26		
Testbenzin	20,-	20,-	20,-	20,-
Cyclohexylisocyanat	2,15			8,-
Stearylisocyanat		5,06		
Thixotropie	5	5	2 - 3	2 - 3
Viskosität	3	3 - 2	2	2
Fließverhalten	1	1	1 - 2	1 - 2
	klar	opalisie- rend trüb	etwas trüb	etwas trüb

TABELLE 2

5 6 7

Komponente 1)

Leinölfirnis

300,-

Epoxidester/50% in Xylol  
(60 % Epoxidharz, 40 %  
Ricinenfettsäure)

300,-

Steinkohlenteerpech  
85 % in Xylol

300,-

Gilsonit-Asphalt  
60 % in XylolHydroxylgruppenhaltiger  
Polyester, Vis. bei 75°C  
550-750 cP, 6,2-6,7 %  
HydroxylgehaltHydroxylgruppenhaltiger  
Polyester-Polyäther  
ca. 5000 cP, 100 %  
5 % HydroxylgehaltXylolendiamin (0,1 Val)  
(70 % m- und 30% p-Isomeres)Komponente 2)Cyclohexylisocyanat  
(0,102 Val)Komponente 2) langsam unter Rühren zur Komponente 1) einmischen  
Eigenschaften stellen sich sofort bzw. bis zu 30 Minuten nach  
Komponenten ein.

Thixotropie

Viskosität

Fließverhalten

1 - 2 1 - 2 1 - 2

2

3

gering trüb gering

opalisie-  
rend trüb

2

4

homogen

12,8 12,8 12,8

6,8 6,8 6,8

8 9 10

100,-

300,-

300,-

6,8 6,8 6,8

12,8 12,8 12,8

Die thixotropen bzw. pastösen  
gem Vermischen der beiden

- 2 2 2 - 1

2

4

homogen

gering opalisie-  
rend

2 - 1

1 - 2

3

opalisierend, trüb

23599

13

100025/1024

Komponente 1)

Ungesättigtes Polyesterharz,  
73% in Styrol, Visk. 900-1100 cP  
20°C

Mischpolymerisat, 75 % Polyvinyl-  
chlorid/25 % Polyvinylisobutyl-  
äther 30 % in Xylol, Erweichungs-  
punkt des Festharzes 48 bis 52° C

Nach Neutralisation wasserverdünn-  
bares Alkydharz, 63 % in Butyl-  
glykol Ölgehalt 49 %, Säurezahl 46

Methylsiliconharz, 50 % in Xylol/  
Butanol 8 : 2

Hydroxylgruppenhaltiger verzweigter  
Polyäther, Visk. 650 ± 100 cP

Xylolendiamin (0,1 Val)

Komponente 2)

Cyclohexylisocyanat (0,102 Val)

Komponente 2 langsam unter Rühren zu Komponente 1 einmischen...

Thixotropie

Viskosität

Fließverhalten

1 - 2 1 2 1 1 1  
1 - 2 2 1 1 1  
3 4 2 - 3 3 4

opalisierend trüb opalisierend trüb stark opalisierend trüb

409825/1024

Beispiel 1

Ein thixotropiertes Bindemittel wird aus den Komponenten:  
1) und 2) gemäß der folgenden Rezeptur hergestellt:

Komponente 1)

300,- g	Langöliges Leinölalkydharz, 60 % in Testbenzin
	Viskosität: 190-240 cP, 50 % in Testbenzin
	Ölgehalt: 63 %, Phthalsäureanhydridgehalt: 23 %
6,8 g	Xylylendiamin
	Isomerengemisch: 70 % meta- und

306,8

Komponente 2)

13,- g	Cyclohexylisocyanat
20,- g	Testbenzin
33,- g	

Die Komponente 2) wird langsam unter Rühren zu Komponente 1) gegeben. Es entsteht sofort ein stark pastöses und thixotropes Bindemittel.

Mit diesem thixotropen Material wird dann eine weiße Decklackfarbe gemäß der folgenden Rezeptur hergestellt:

240,- g	Langöliges Leinölalkyd, 60 % in Testbenzin
	Viskosität: 190-240 cP, 50 % in Testbenzin
	Ölgehalt: 63 %, Phthalsäureanhydridgehalt: 23 %
1,5 g	Calcium-Naphtthenat, 4 % Ca
1,8 g	Siliconöl, 2 % in Xylol
140,- g	Titandioxid-Rutil
10,- g	Bariumsulfat, gefällt
393,3 g	

1 x auf einer 3-Walze abreiben



0,7 g	Methyläthylketoxim (Hautverhinderungsmittel)
	verrühren
6,- g	Trockenstofflösung
100,- g	Thixotropes Alkydharz gemäß der Erfindung
<u>500,- g</u>	
=====	

gut verrühren

Die so erhaltene Lackfarbe wird anschließend mit Testbenzin auf Verstreichbarkeit eingestellt. Die erhaltene Lackfarbe ist gut bis stark pastös-thixotrop und neigt beim Streichen an senkrechten Flächen nicht zum Ablaufen.

### Beispiel 2

In diesem Beispiel wird eine fertige pigmenthaltige Deck-lackfarbe als ganzes thixotropiert. Es wird dabei folgendermaßen vorgegangen:

#### Komponente 1)

340,- g	Langöliges Leinölalkyd, 60 % in Testbenzin Viskosität: 190-240 cP, 50 % in Testbenzin Ölgehalt: 63 %, Phthalsäureanhydridgehalt: 23 %
1,5 g	Calcium-Naphtenat, 4 % Ca
1,8 g	Siliconöl, 2 % in Xylol
140,- g	Titandioxid-Rutil
10,- g	Bariumsulfat, gefällt
<u>493,3 g</u>	
	1 x auf einer 3-Walze abreiben
0,7 g	Methyläthylketoxim (Hautverhinderungsmittel)
	verrühren
6,- g	Trockenstofflösung
<u>500,- g</u>	
=====	

Komponente 2)

3,4 g

Xylylendiamin

Isomerengemisch: 70 % meta- und  
30 % para-Xylylendiamin

Komponente 1) und Komponente 2) verrühren

Komponente 3)

6,5 g

Cyclohexylisocyanat

10,- g

Testbenzin

16,5 g

Die Komponente 3) wird langsam unter Rühren zu dem

Nach 1 Stunde wird mit Testbenzin auf Verstreichbarkeit eingestellt. Es entsteht eine gut bis stark pastöse-thixotrope Lackfarbe, die leicht streichbar ist und nicht zum Ablaufen neigt.

Beispiel 3

- a) 174 Gewichtsteile (2 Val) Toluyldiisocyanat (65 % 2,4-Isomeres, 35 % 2,6-Isomeres) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 200 Gew.-Teilen (1 Val) Isotridecylalkohol versetzt. Zunächst wird dabei ca. 1/4 des Alkoholanteiles in solcher Geschwindigkeit zugegeben, daß sich eine Reaktionstemperatur des Gemisches zwischen 60 und 80°C einstellt. Der restliche Alkoholanteil wird innerhalb einer weiteren halben Stunde zugegeben. Durch Kühlung wird dabei der genannte Temperaturbereich eingehalten. Gegebenenfalls wird anschließend so lange auf 80°C weitererhitzt, bis der NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes 11,2 % beträgt.

Diese hier geschilderte Umsetzung wird zweckmäßigerweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels vorgenommen. Als Lösungsmittel können dabei auf den späteren Anwendungszweck abgestimmte aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe oder auch Ester Verwendung finden. Die Menge des inerten Lösungsmittels wird beispielsweise so bemessen, daß im

fertigen Monoisocyanatreaktionsprodukt gleiche Anteile an inertem Lösungsmittel und reaktiver Isocyanatverbindung vorliegen.

- b) 168 Gew.-Teile (2 Val) Hexamethylen-diisocyanat werden in Xylol oder einem anderen hochsiedenden Lösungsmittel mit 200 Gew.-Teilen (1 Val) Isotridecylalkohol umgesetzt. Der NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes beträgt 11,4 %.
- c) Unter Verwendung der Monoisocyanate gemäß a) und b) werden 4 gebräuchliche Bindemittel thixotropiert.

Als Bindemittel 1 wird ein vinyltoluolmodifiziertes Alkydharz eingesetzt, das als 60%-ige Lösung in Xylol vorliegt. Das Bindemittel 2 ist ein auf einen Feststoffgehalt von 60 % verdünntes langöliges Leinölalkydharz. Bindemittel 3 ist ein kurzöliges Kokosnuß-Alkydharz mit einem Feststoffgehalt von 60 % in Xylol. Bindemittel 4 schließlich ist ein kurzöliges, lufttrocknendes Alkydharz, ebenfalls mit einem Feststoffgehalt von 60 % in Xylol.

In getrennten Ansätzen werden jeweils 300 g der lösungsmittelhaltigen Bindemittel mit 1,5 g Xylylendiamin vermischt, und dann werden jeweils 12 g der Monoisocyanatverbindung, die ihrerseits in 12 g Lösungsmittel gelöst sind, eingerührt.

Tabelle 3

Bindemittel 1	300,--			
Bindemittel 2		300,--		
Bindemittel 3			300,--	
Bindemittel 4				300,--
Xylylendiamin	1,5	1,5	1,5	1,5
		verrühren !		
Addukt Beispiel 3a	12,-	12,-		
" " 3b			12,-	12,-
Resorcin				
Xylol	12,-		12,-	12,-
	<u>325,-</u>	<u>325,-</u>	<u>325,-</u>	<u>325,-</u>
	=====	=====	=====	=====

Alle Produkte sind klare pastöse Gele. Bindemittel 1 und 2 sind dabei typische lufttrocknende Systeme. Das Bindemittel 3 ist ein für den Einbrennbereich geeignetes Kunstharz. Die Vergilbungsbeständigkeit ist beim Einbrennen mit einem Melaminharz (20 Min. bei 140°C) unverändert gut. Auch das Bindemittel 4, das sowohl im lufttrocknenden Bereich als für Einbrennharze Verwendung finden kann, führt zu keinen Vergilbungserscheinungen.

Beispiel 4

Im folgenden werden Bindemittel bzw. Bindemittelsysteme thixotropiert, die für das Gebiet der Einbrennlacke typisch sind. Es werden dabei zunächst drei Bindemittelkomponenten (Bindemittel 1 - 3) im Sinne der Erfindung thixotropiert:

### Bindemittel 1

Kurzöliges, nichttrocknendes Alkydharz, 60 % in Xylol

Ölgehalt als Triglycerid: 26 %  
 Phthalsäureanhydridgehalt: ca. 49 %  
 spezifisches Gewicht bei 20°C: 1,19 g/cm<sup>3</sup>  
 Säurezahl: 8  
 Viskosität, 50 % in Xylol: 300 - 400 cP

### Bindemittel 2

Selbstvernetzendes, wärmehärtendes Acrylatharz, 50 % in Butanol/Xylol 1:1

Säurezahl unter 2

Auslaufzeit im DIN-Becher 6 = 40 - 60 Sekunden (DIN 53211)

Einbrenntemperatur 30 Minuten 180°C

oder 20 " 190°C

oder 10 " 200°C

### Bindemittel 3

Fremdvernetzendes Acrylharz, 50 % in Butanol/Xylol 2:8

Die Bindemittel 1 und 3 werden bekanntlich in Kombination mit Melaminharzen, Harnstoffharz oder selbstvernetzenden Acrylharzen für Einbrennlacke eingesetzt.

In den Beispielen 4a - c werden diese Bindemittel mit Harnstoffaddukten thixotropiert, die durch Umsetzung eines Diamins mit einem Monoisocyanat und geringen Mengen Toluylen-diisocyanat (Isomerengemisch aus ca. 65 % Toluylen-2,6-diisocyanat und 35 % Toluylen-2,4-diisocyanat) in Gegenwart des Bindemittels hergestellt werden. Einzelheiten hierzu finden sich in der folgenden Tabelle 4 (Zahlenangaben in Gewichts-Teilen).

Tabelle 4

Beispiele	4	5	6
Bindemittel 1	300,-		
Bindemittel 2		300,-	
Bindemittel 3			300,-
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino- dicyclohexylmethan 0,05 Val	6,-	6,-	6,-
Toluylendiisocyanat 0,0253 Val	2,2	2,2	2,2
1-Naphthylisocyanat 0,0253	4,3	4,3	4,3

Festkörpergehalt	52,0 %	52,0 %	52,0 %
------------------	--------	--------	--------

Das Bindemittel wird gut mit dem Diamin verrührt. Anschließend werden langsam unter Rühren die Isocyanatkomponenten hinzugegeben. Die Bindemittel werden sofort nach dem Verrühren stark pastös-thixotrop.

Die thixotropierten Bindemittel werden dann jeweils zu einem Weißlack aufgearbeitet. Die Bindemittel 1 und 3 werden dabei mit einem Melaminharz und Pigment nach der folgenden Grundrezeptur verarbeitet:

Grundrezeptur:

	Gew.-Teile
Bindemittel	41,-
Melaminharz, 55%ig in Butanol/Xylol	16,5
Titandioxid Rutil	30,5
Äthylglykol	12,-
	<u>100,-</u>
	=====

Die mit den obigen thixotropen Bindemitteln hergestellten Einbrenn-Weißlacke wurden einmal über eine Einwalze abgerieben und auf Blech aufgestrichen und anschließend nach einer Abdunstzeit von 5 Minuten senkrecht stehend in einem Ofen 30 Minuten bei  $150^{\circ}\text{C}$  eingebrannt. Die erhaltenen Muster zeigten kein Ablaufen und die Filme waren hochglänzend und schleierfrei. Der Farbton war nach dem Einbrennen reinweiß. Die Trockenschichtstärke betrug 0,05 - 0,08 mm (1-maliger Auftrag).

Das thixotrope Bindemittel des Beispiels 4b auf Basis eines selbstvernetzenden Acrylharzes wird mit dem gleichen, jedoch nicht thixotropierten Acrylharz im Mengenverhältnis von 1 : 1 (bezogen auf Feststoffe) vermischt. Dieses Gemisch wird mit 100 Gew.-% Titandioxid Rutil (bezogen auf Bindemittel) pigmentiert. Die dabei erhaltene Lackfarbe wurde dickschichtig auf Bleche gestrichen und stehend 30 Minuten bei  $150^{\circ}\text{C}$  eingebrannt. Die Lackfilme zeigten in einer Trockenfilmstärke von 0,05 bis 0,08 mm (einmaliger Auftrag) kein Ablaufen. Eine Vergilbung und Glanzabfall war durch den Einbrennprozeß nicht eingetreten.

Patentansprüche

1. Thixotropes Überzugsmittel, insbesondere Bindemittel bzw. Anstrichmittel, auf Basis eines Gemisches üblicher Bindemittel enthaltender Systeme, gegebenenfalls in Abmischung mit flüssigen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln, und einem Harnstoffgruppen aufweisenden Thixotropierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropierungsmittel wenigstens anteilsweise ein Harnstoffaddukt ist, das durch Umsetzung von (a) primären und ggfs. sekundären Polyaminen, (b) Monoisocyanatverbindungen und gegebenenfalls (c) Diisocyanatverbindungen in Gegenwart  
worden ist.
2. Thixotropes Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropierungsmittel in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Überzugsmittel, vorliegt.
3. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung des Harnstoffadduktes die Monoisocyanatverbindungen und die Diisocyanatverbindungen in den folgenden Mischungsverhältnissen untereinander eingesetzt worden sind: 0 bis 95 Äquivalent-%, vorzugsweise 30 bis 70 Äquivalent-% Isocyanatgruppen aus der Diisocyanatverbindung auf 100 bis 5 Äquivalent-%, vorzugsweise 70 bis 30 Äquivalent-%, der Monoisocyanatverbindung.
4. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die insgesamt umgesetzten Isocyanatverbindungen in einer Menge von 40 bis 200 Äquivalent-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise 80 bis 140 Äquivalent-% Isocyanatgruppen, bezogen auf Isocyanatreaktive primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, eingesetzt worden sind.



5. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der gegebenenfalls eingesetzten Diisocyanate so beschränkt ist, daß die primären und/oder sekundären Aminogruppen des Polyamins im stöchiometrischen Überschuß gegen die Isocyanatgruppen aus den Diisocyanaten vorliegen.
6. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Monoisocyanatverbindung wenigstens anteilsweise ein Reaktionsprodukt aus Polyisocyanaten und Monoalkoholen mit etwa einer freien Isocyanatgruppe im Molekül verwendet worden ist, das vorzugsweise ein Umsetzungsprodukt von Diisocyanaten mit Monoalkoholen mit wenigstens 5 C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens 8 C-Atomen, ist.
7. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Harnstoffaddukts mit einem Überschuß von Monoisocyanatverbindung und vorzugsweise ohne Diisocyanate gearbeitet worden ist oder daß durch Ausbildung des Harnstoffaddukts gegebenenfalls nicht abgefangene Aminogruppen mit anderen aminreaktiven Komponenten, insbesondere mit Epoxidgruppen, zur Umsetzung gebracht worden sind.
8. Thixotropes Überzugsmittel nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein zunächst gegebenenfalls vorliegender Überschuß von freien Isocyanatgruppen durch Umsetzung mit monofunktionellen isocyanatreaktiven Verbindungen, insbesondere monofunktionellen Alkoholen, Oximen und/oder Aminen und/oder Alkanolaminen zur Umsetzung gebracht worden ist.
9. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Überzugsmitteln, insbesondere Anstrichmitteln nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein flüssiges Bindemittel bzw. eine Bindemittel enthaltende flüssige Abmischung mit dem Polyamin und gegebenenfalls den monofunktionellen Kom-

ponenten bzw. Alkanolamin innig vermischt und dann mit den Monoisocyanatverbindungen, gegebenenfalls in Kombinationen mit Diisocyanaten umgesetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen bis etwa 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man nur schwach auf die Thixotropierung ansprechende Bindemittel mit beschränkten Mengen stark thixotropierbarer ~~verträglicher Bindemittel~~ ~~zusetzt~~ ~~vermischt~~.
12. Verfahren nach Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man nur einen Teil des endgültigen Anstrichmittel-Systems, gegebenenfalls auch nur einen Teil des Bindemittels, thixotropiert und das dabei gebildete Gel dann mit allen weiteren Komponenten abmischt.